

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88267

(P2002-88267A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 101/10

C 0 8 L 101/10

4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/56

C 0 8 K 5/56

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-279853(P2000-279853)

(71) 出願人 390008866

サンスター技研株式会社

大阪府高槻市明田町7番1号

(22) 出願日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(72) 発明者 深津 俊輔

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
技研株式会社内

(72) 発明者 村瀬 雅明

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター
技研株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、特に建築用シーリング材として薄層施工になった場合の、薄層未硬化を防止した、すなわち、薄層部分の硬化性に優れる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の硬化性組成物は、加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とし、2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物の3つの群の内、少なくとも2つの群のそれぞれから選ばれる少なくとも1種を組合せてなる硬化触媒を配合したことを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とする硬化性組成物において、2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物の3つの群の内、少なくとも2つの群のそれぞれから選ばれる少なくとも1種を組合せてなる硬化触媒を配合したことを特徴とする薄層部分の硬化性に優れる硬化性組成物。

【請求項2】 硬化触媒の配合量が、加水分解性シリル基含有ポリマー100重量部に対して0.001~10重量部である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】 助触媒として塩基性物質をも配合した請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 硬化触媒が、2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物を組合せたものである請求項1乃至3のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【請求項5】 2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物の重量比が、10:1~1:1であり、両化合物の組合せからなる硬化触媒の配合量が、加水分解性シリル基含有ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部である請求項4に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 硬化触媒が、4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物を組合せたものである請求項1乃至3のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

【請求項7】 4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物の重量比が、1:20~1:1であり、両化合物の組合せからなる硬化触媒の配合量が、加水分解性シリル基含有ポリマー100重量部に対して0.1~10重量部である請求項6に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物、更に詳しくは、加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とし、特定の組合せからなる硬化触媒を配合したことにより、特に建築用シーリング材として薄層施工になった場合にも該薄層部分の硬化性に優れる硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とする硬化性組成物は、該主成分ポリマーの湿気硬化により硬化物を形成することから、各種のシーリング材に使用されている。しかし、この種組成物を特に高度な耐久性が要求される建築用シーリング材に適用する場合、硬化触媒としてたとえば2価の有機錫化合物を用い、および必要に応じて助触媒として塩基性物質を併用することにより、弾性復元率の向上や、強靱性を付与する試みが一般的に行われてきた（たとえば特公昭61-60867号公報参照）。しかしながら、夏場の日照壁面などでは60~90℃もしくはそれ以上になり、このように蓄熱した高温被塗物（金属パネルなど）に施工した場合、厚み0.

2

1mm以下の打設部位（薄層部分）において、いわゆる薄層未硬化と呼ばれる現象が起こることがわかった。

【0003】本発明者らの知見によれば、かかる現象は、金属パネルが高温に達しているため、該薄層部分のシーリング材が高温に晒される結果、硬化触媒である非常に不安定な2価の有機錫化合物が、酸化等の影響を受け易く、より安定な4価錫への変換過程で自己縮合を引き起こし、このため触媒失活が起こり；また塩基性物質も空気中の二酸化炭素との中和反応により、炭酸塩を容易に形成することで、助触媒機能を失うことに起因しているものと推察される。たとえば、金属パネルの目地シーリングとか、ガラス窓まわりのシーリング部分などの適用部位において、薄層未硬化が発生することが多い。これに対し、比較的厚みのある部位では、高温部と接触しない内部は、上記触媒失活が免れるため、順次内部から触媒が供給される結果、未硬化の現象が起らないことが考えられる。このように夏場高温時の薄層施工においては、未硬化の現象が多発するため、建物外壁表面の該未硬化部に埃が付着し、さらに降雨などにより該埃の流出、あるいは未硬化部自体の流出によって、建物外壁が汚染されるという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決すべき鋭意検討を進めたところ、上記2価の有機錫化合物に4価の有機錫化合物および/または有機ビスマス化合物を併用するか；あるいは4価の有機化合物と有機ビスマス化合物の組合せによって、弾性復元率や強靱性を損なうことなく、上述の薄層部分の未硬化を未然に防止しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明は、加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とする硬化性組成物において、2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物の3つの群の内、少なくとも2つの群のそれぞれから選ばれる少なくとも1種を組合せてなる硬化触媒を配合したことを特徴とする薄層部分の硬化性に優れる硬化性組成物を提供するものである。

【0006】本発明で用いる加水分解性シリル基含有ポリマーとしては、いわゆる変成シリコンポリマー、アルコキシシリル基含有イソブチレン系ポリマー、加水分解性シリル基含有ポリエステル、アルコキシシリル基含有アクリル系ポリマー等が包含される。上記変成シリコンポリマーとは、ポリオキシアルキレンエーテルを主鎖骨格とし、かつ末端もしくは側鎖に加水分解性基（たとえば水酸基、ハロゲン基、アルコキシ基、メルカプト基など）を有するシリル基を持つ液状ポリマーを指称し、その中でポリオキシプロピレンエーテルを主鎖とし、分子量8000~30000のものが好ましい。

【0007】上記アルコキシシリル基含有イソブチレン系ポリマー（以下、単にイソブチレン系ポリマーと称

(3)

3

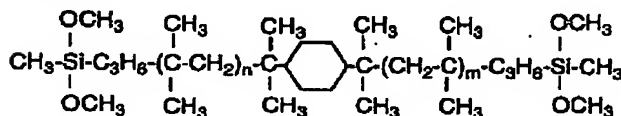
す)とは、主鎖骨格が少なくともイソブチレン単位で構成され[要すればイソブチレン単位以外に、イソブチレンと共重合しうる単量体(たとえば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類など)の単位が含まれていてもよい]、分子両末端にたとえば式:

【化1】



[式中、RとR'は同一もしくは異なって、炭素数1~5の低級アルキル;およびcは1~3の整数である]のアルコキシシリル基を含有し、好ましくは分子量1000~40000で常温ワックス状ないし高粘度液状のものを指称し、一般に、イニフアー法と呼ばれるカチオン重合法で得られる全末端官能型イソブチレン系ポリマーを用いることにより製造することができる(特開平8-231758号公報参照)。代表的な市販品としては、式

【化2】



[式中、nは5~400およびmは5~400である]の化学構造を有する、鐘淵化学工業(株)製の「エビオン」シリーズが例示される。

【0008】上記加水分解性シリル基含有ポリエステルとしては、末端もしくは側鎖に上述の変成シリコーンポリマーと同様な加水分解性シリル基を含有し、かついわゆる酸成分とアルコール成分の縮合によるポリエステル骨格(たとえばアジピン酸とプロピレングリコールの縮合物)を主鎖とする、通常分子量300~15000程度の液状ポリマーが挙げられる。

【0009】上記アルコキシシリル基含有アクリル系ポリマーとしては、たとえば

(i) 特公平3-80829号公報に開示の、(a)アクリル酸アルキルエステル(アルキル炭素数は好ましくは2~4)(たとえばエチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート等)と、

(b) ビニルアルコキシシラン(たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等)および(メタ)アクリロキシアルコキシシラン(たとえばγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等)の群から選ばれる1種または2種以上の混合物と

4

を、連鎖移動剤としてメルカプトアルコキシシラン(c)

(たとえばγ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等)の存在下で、ラジカル共重合[通常、α, α'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、α, α'-アゾビスイソバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドなど重合開始剤を用いて公知の塊状重合、溶液重合などの手法;あるいはレドックス触媒、たとえば、遷移金属塩、アミン等と過酸化水素系開始剤を組合せたレドックス重合法により]させることによって製造されるもの(通常、平均分子量3000~10000、1分子中の平均アルコキシシリル基数1.5~3個);および

(ii) 特公平4-69667号公報に開示の、ビニル系モノマー[たとえばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、プロピルアクリレート、ペンチルアクリレート、ステアリルアクリレートなどのアクリレート;メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリレート;スチレンもしくはその誘導体(α-メチルスチレン、クロルメチルスチレンなど);ジエチルフマレート、ジブチルフマレート、ジプロピルフマレートなどのフマル酸ジエステル;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニレンなどのハロゲン化ビニル類等]100部(重量部、以下同様)に、アルコキシシリル基含有ジスルフィド化合物[たとえばビス(トリメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(メチルジメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(メチルジエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(プロピルジメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(プロピルジエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド等]0.05~50部(重量部、以下同様)を加え、必要に応じて有機溶媒(トルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸エチル、ジオクチルフタレートなど)中で光重合(常温乃至50~60℃で、4~30時間の光照射)に付すことによって製造されるものが挙げられる。

【0010】本発明で用いる硬化触媒は具体的には、

(i) 2価の有機錫化合物に4価の有機錫化合物および/または有機ビスマス化合物を併用する組合せ;あるいは(ii) 4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物の組合せからなり、後記実施例に示されるように、2価の有機錫化合物単独使用に比べ、薄層未硬化が明らかに改善

(4)

5

されることが認められる。

【0011】上記2価の有機錫化合物としては、たとえばオクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸錫等が挙げられ、これらの少なくとも1種を使用に供する。上記4価の有機錫化合物としては、たとえばジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫アセテート、ジオクチル錫ステアレート、ジオクチル錫ラウレート、ジオクチル錫ジパーサテート、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジブチル錫ビスイソノニル・3-メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ビスアセチルアセトネート、ジブチル錫ビス(オ-フェニルフェノキサイド)、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート、ジブチル錫オキシサイド、ジオクチル錫オキシサイド等が挙げられ、これらの少なくとも1種を使用に供する。上記有機ビスマス化合物としては、式：



〔式中、R'はアルキルである〕の化合物、たとえばトリオクチル酸ビスマス、トリネオデカン酸ビスマス等が挙げられ、これらの少なくとも1種を使用に供する。

【0012】上記組合せ(i)において、たとえば2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物との場合の重量比は通常、10:1~1:1の範囲で、また2価の有機錫化合物と4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物との場合の重量比は通常、9:190~45:50:5の範囲で選定すればよい。上記組合せ(ii)において、4価の有機錫化合物と有機ビスマス化合物との重量比は通常、1:20~1:1の範囲で選定すればよい。かかる組合せからなる硬化触媒の配合量は、(i)、(ii)の組合せ共に、通常加水分解性シリル基含有ポリマー100部に対して0.001~10部、好ましくは0.1~10部の範囲で選定すればよい。0.001部未満では、硬化触媒機能が十分には果せず、また10部を越えると、接着性が悪化する傾向となる。

【0013】さらに必要に応じて、助触媒として通常の塩基性物質、たとえばブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノイソプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7などの有機アミン化合物*

実施例1, 2および比較例1, 2

(1) 主剤

下記部数の各成分を配合して、主剤とする。

成分

6

*物を適量配合してもよい。助触媒の配合によって、弾性復元性や耐久性の向上、強靱性の付与ができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係る硬化性組成物は、主成分である上記加水分解性シリル基含有ポリマーに所定割合の硬化触媒および必要に応じて助触媒を配合し、さらに通常の充填剤(たとえば重質炭酸カルシウム、脂肪酸処理炭酸カルシウム、多孔質炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、カーボンブラック、タルク、酸化チタン、アスベスト、ガラス繊維、マイカ、グラファイト、ケイソウ土、白土、無水ケイ酸、クレイ、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等)；可塑剤[たとえば炭化水素系オイル、パラフィン系プロセスオイル、ジアルキルフタレート(ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレートなど)、 α -オレフィンオキシサイド、トリメリット酸のC₆-C₁₂アルキルエステル、二塩基酸エステル類(ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなど)、脂肪酸エステル類、ポリアルキレングリコールのエステル類(ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなど)、リン酸エステル類(トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなど)等]；密着剤(たとえばエポキシ化合物、シランカップリング剤など)；老化防止剤(たとえばヒンダードフェノール類、メルカプトタン類、スルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、チオアルデヒド類など)；垂れ止め剤(たとえば水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウムなどの金属石ケン類)；光硬化性樹脂；物性調整剤(各種シランカップリング剤)；揺変剤；紫外線吸収剤(たとえばヒンダードアミン類、ベンゾトリアゾール類など)；オゾン劣化防止剤；光安定剤等を適宜選択して配合した系で構成される。なお、本発明組成物はこれらの成分を一括して1成分形として使用してもよく、またこれらの成分から、硬化触媒(および必要に応じて助触媒、以下同様)のみ、あるいは硬化触媒と可塑剤の一部、あるいは硬化触媒と可塑剤と充填剤の一部(他の添加剤を含ませてよい)を別に分離して配合しておき、使用時に混合する2成分形として使用することもできる。また、主成分としてイソブチレン系ポリマーを用いる場合は、好ましくは2成分形で構成し、主成分側に水を配合してもよい。

【0015】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

部

(5)

| | |
|------------------|------|
| 7 | 8 |
| イソブチレン系ポリマー (注1) | 150 |
| 脂肪酸処理炭酸カルシウム | 80 |
| 重質炭酸カルシウム | 60 |
| パラフィン系プロセスオイル | 60 |
| エポキシ系密着剤 | 5 |
| 光硬化性樹脂 | 3 |
| ヒンダードフェノール系老化防止剤 | 1 |
| ベンゾトリアゾール系光安定剤 | 1 |
| ヒンダードアミン系光安定剤 | 1 |
| 水 | 5 |
| 10 | 5 |
| | 計366 |

注1：鐘淵化学工業（株）製の「エビオンEP505S」（分子量約2000）
 0、ポリマー分／炭化水素系オイル＝100／50）

【0016】（2）硬化剤

* 1に併記する。

下記表1に示す部数の各成分を配合して、いずれも均一ペースト状の硬化剤とする。なお、硬化剤の外観色を表*

【表1】

表1

| 成 分 | 実 施 例 | | 比 較 例 | |
|---------------------------------|----------|-----|----------|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| オクチル酸錫 | 12 | — | 13 | — |
| ジブチル錫ビスイソノニル・ 3-メルカプトプロピオネート | 1 | 1 | — | — |
| トリオクチル酸ビスマス | — | 12 | — | 13 |
| ラウリルアミン | 2 | 2 | 2 | 2 |
| パラフィン系プロセスオイル | 28 | 28 | 28 | 28 |
| 重質炭酸カルシウム | 106 | 106 | 106 | 106 |
| 揺変剤 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 計 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 外観色 | 黄色がかった白色 | 白色 | 黄色がかった白色 | 白色 |

【0017】（3）硬化性組成物および性能試験

上記主剤100部に対し、硬化剤10部を加え、攪拌混合し、次いで真空脱泡して硬化性組成物を得、下記の性能試験に付す。結果を表2に示す。

i) 可使時間

10℃、23℃または30℃において、ヘラ仕上げが可能である状態を維持できる最大時間（h）を測定する。

ii) 内部硬化性

5℃、10℃または20℃において、24h後の稠度を測定し、かつ目視判定する。

○：内部に未硬化部が見られない

×：内部に未硬化部が存在する

iii) 薄層硬化性

アルミニウム板上に厚み0.05mm、0.1mm、0.2mmまたは0.4mmで塗布し、60℃で24h後に硬化状態を指触にて判定する。

○：完全に硬化

△：わずかに未硬化

×：全体未硬化

iv) 物性測定

実施例1と比較例1の硬化性組成物について、H型にて各物性値を測定する。なお、両組成物の耐久性も調べたが、いずれも耐久性区分10030に相当し、耐久性に差はなかった。

【0018】

【表2】

(6)

| | 実施例 | | 比較例 | |
|--|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| i) 可使時間 (h) | | | | |
| 10℃ | — | 8 | — | 5.5 |
| 23℃ | 6.5 | 4 | 4.5 | 2 |
| 30℃ | 4.5 | 2.5 | 3.5 | 1.5 |
| ii) 内部硬化性 | | | | |
| 5℃: 稠度 | — | 150 | — | 110 |
| 目視 | — | ○ | — | ○ |
| 10℃: 稠度 | 145 | 82 | 135 | 72 |
| 目視 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 20℃: 稠度 | 57 | 55 | 50 | 52 |
| 目視 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| iii) 薄層硬化性 | | | | |
| 0.05mm | ○ | ○ | × | × |
| 0.1mm | ○ | ○ | × | △ |
| 0.2mm | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 0.4mm | ○ | ○ | ○ | ○ |
| iv) 物性値 | | | | |
| M ₅₀ (kg・f/cm ²) | 1.0 | | 1.3 | |
| M ₁₅₀ (kg・f/cm ²) | 1.7 | | 2.2 | |
| T _{max} (kg・f/cm ²) | 4.0 | | 4.3 | |
| E _{max} (%) | 450 | | 420 | |

【0019】

【発明の効果】表2の結果から、本発明に係る硬化触媒の組合せ使用（実施例1, 2）は、単独使用（比較例1, 2）と比べ、内部硬化性および物性面での実質的な大差は見られないが（換言すれば、内部硬化性や耐久性等に影響を及ぼさず）、可使時間ではある程度の延長が見られ、かつ薄層硬化性については、特に従来の2価錫化合物（比較例1）に比し、顕著な効果が認められる。

30 本発明の硬化性組成物は建築用シーリング材に有用であって、特に金属パネル間の目地およびガラス窓まわりのシール部分などの適用部位において、薄層塗布部分が発生し、薄層未硬化が起こり易い部位に好適である。なお、本発明の硬化性組成物は主に建築用シーリング材を用途とするが、これ以外に、自動車、電器、土木用のシーリング材や、その他接着剤、塗料、コーティング材、ポッティング材、成形物などに適用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BB201 BC021 BD171 BG041
BG051 BH001 CF111 CH051
EN027 EN047 EN077 EN107
ER027 EU117 EU137 EU237
EZ006 EZ016 FD010 FD020
FD146 FD157 GJ02